

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-259808

(43)Date of publication of application : 16.09.1994

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

G11B 7/24

B41M 5/00

(21)Application number : 05-047659

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 09.03.1993

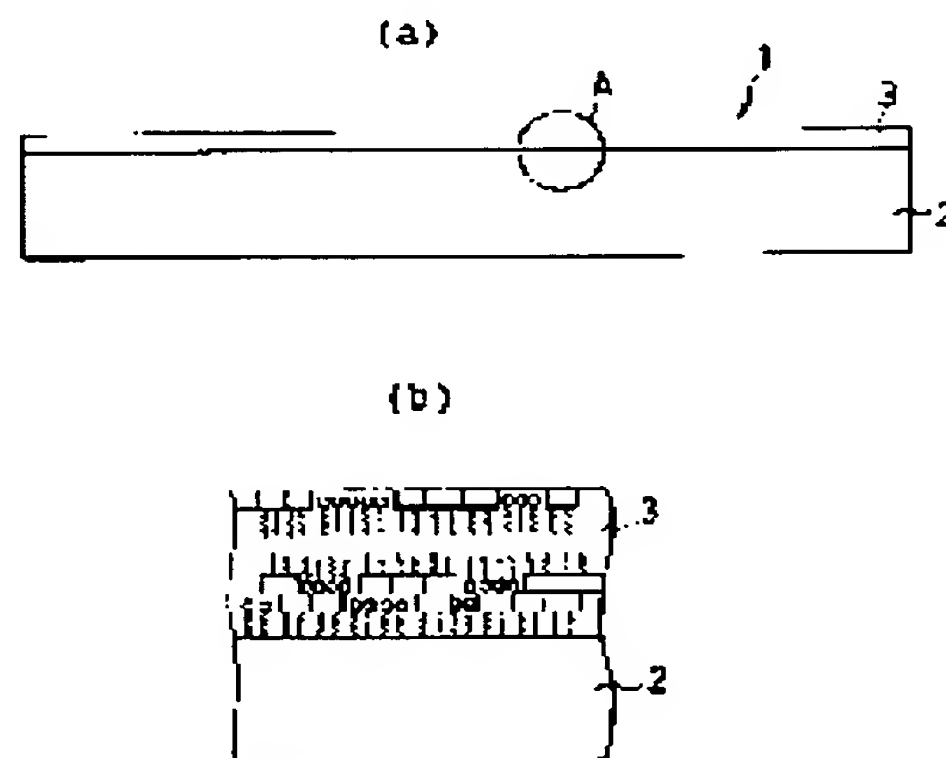
(72)Inventor : MATSUSHIMA TOSHIYUKI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND OPTICAL RECORDING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To accelerate decoloration by a photochromic reaction and to improve recording sensitivity by using a material having a heat radiation effect as a material of a transparent substrate holding a recording layer in-between and a substrate which is the ground surface for a recording film.

CONSTITUTION: This recording medium 1 has a structure formed with a dyestuff film 3 on the substrate 2 consisting of a material having the heat radiation effect. The heat (far IR ray) accumulated in the substrate by the photochromic reaction (optical isomerization reaction) by a laser beam and in addition the photothermal conversion in follow up thereto is released from the substrate consisting of the photothermal conversion material into the dyestuff LB film sticking to the upper part and, therefore, the J associate of the irradiated part is activated by this heat (far IR ray) and a decay reaction is accelerated. The recording sensitivity is further improved as compared with the conventional optical recording medium using the light alone.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

02.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3429521

[Date of registration]

16.05.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3429521号
(P3429521)

(45)発行日 平成15年 7 月22日 (2003. 7. 22)

(24)登録日 平成15年 5 月16日 (2003. 5. 16)

(51)Int.Cl.⁷ 識別記号

G 1 1 B 7/24

5 2 6

5 1 6

B 4 1 M 5/00

F I

G 1 1 B 7/24

5 2 6 Z

5 1 6

B 4 1 M 5/00

請求項の数 4 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平5-47659

(22)出願日 平成 5 年 3 月 9 日 (1993. 3. 9)

(65)公開番号 特開平6-259808

(43)公開日 平成 6 年 9 月16日 (1994. 9. 16)

審査請求日 平成12年 3 月 2 日 (2000. 3. 2)

(73)特許権者 000005049

シャープ株式会社

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

(72)発明者 松島 俊幸

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

シャープ株式会社内

(74)代理人 100062007

弁理士 川口 義雄 (外 1 名)

審査官 蔵野 雅昭

(56)参考文献 特開 平 3 -116135 (J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

G11B 7/24

(54)【発明の名称】 光記録媒体及び光記録方法

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくともフォトクロミック色素を含む色素被膜を形成した基板からなる光記録媒体であって、前記基板は遠赤外線を放射するセラミック基板であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項 2】 前記少なくともフォトクロミック色素が、色素の分子会合体であって、スピロピラン I 会合体であることを特徴とする請求項 1 記載の光記録媒体。

【請求項 3】 遠赤外線を放射するセラミック基板に、少なくともフォトクロミック色素を含む色素被膜を形成した光記録媒体における記録方法であって、可視光照射工程と、基板加熱工程とを含むことを特徴とする光記録媒体の記録方法。

【請求項 4】 遠赤外線を放射するセラミック基板に、少なくともフォトクロミック色素を含む色素被膜を形成

2

した光記録媒体における記録方法であって、可視光照射工程と、赤外線照射工程とを含むことを特徴とする光記録媒体の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、色素被膜と熱放射作用を有する材料からなる基板とを組合わせた構造を有する光記録媒体及びその光記録方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、情報の記録・消去・再生の高密度化並びに高速化を目標に、レーザ光の照射によって記録層あるいは記録膜を成す有機色素を壊しその吸収スペクトルの大小変化を利用して記録を行い、光で情報を読み出す情報記録媒体の研究が進められている。例えば、シアン色素は安定な被膜を作るので破壊書き込みの光記

録材料として実用化が進められている。また、フォトクロミック化合物（光可逆異性化反応を持った有機化合物）は繰り返し記録可能な光記録材料として有望で繰り返し特性向上が検討されている。また、シアニン系色素やフォトクロミック化合物の一部（スピロピラン系が代表的）は J 会合体を形成し、可視光領域に鋭い吸収ピークを持つので、今までのモノマー状態に比べて光による記録感度並びに読み取り感度を高くとりやすく、熱的に安定で記録特性が良い。これらの光記録材料を薄膜化することにより高密度で高速に記録できる光記録媒体が作製される。

【0003】フォトクロミック色素化合物による色素分子会合体 LB 膜が、安定な光記録媒体として検討されており、その中で、図 1 に示すような鋭い吸収ピークを持ったスピロピラン色素 J 会合体（特に、SP1822、E. Ando, et al. Proc. Int. Symp. on Further Electron Devices, 47 1985）は、常温で壊れることなく安定で光による記録感度が良いことが知られている。この J 会合体は、強いパワー〔数 100 W/cm^2 〕の光を数ミリ秒照射することにより壊れ、消色反応（会合体内部の着色分子の逆異性化の現象）が進むことが知られている。この J 会合体を用いた記録媒体や記録方法として、特定波長域の光により吸収の減少変化を作って書き込み、吸収を変化させない程度の光でその吸収を読みだし、別の波長域の光で消去を行う高密度記録媒体または記録方法が提案されている。また、こういった吸収幅の狭く鋭い、大きな吸収をもつ会合体を何種類も膜形成させて各会合体の吸収ピーク波長毎に同じ場所に記録できる波長多重記録媒体または記録方法等が提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】従来の色素被膜（例えば、スピロピラン色素 J 会合体の色素被膜）を用いた光記録媒体は常温で低感度であり、記録のために高いパワー（常温で壊すのに照射時間数 msec オーダーで数 100 W/cm^2 の強度）のレーザを必要とし、それより低パワーでは記録できなかった。また、色素会合体被膜を熱で壊して記録する工程も光ほど短時間に高密度に行えない。また、色素被膜自体は熱を保持しにくいので光熱変換による記録が難しく、高いパワーの光を用いた記録工程、もしくは低パワーの光を更にレンズで集光する記録工程を要する。そのため低パワーの光を用いた簡単な光学系で記録できるような、エネルギー的にコストの少ない記録媒体や記録方法を検討する必要がある。特に光による媒体の熱蓄積効果を見込めるような媒体や方法が必要となる。

【0005】本発明の目的は、常温で低パワーの光（光だけでは短時間で壊れない 10 W/cm^2 以下）での記録を可能とし、記録感度の向上した光記録媒体及びその

光記録方法を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明では、上記目的を達成するために、色素被膜（LB 膜含む）と熱放射作用を有する材料からなる基板とを組合わせた構造を有することを特徴とする光記録媒体を提供する。

【0007】また、この光記録媒体に対して可視光照射工程と赤外線照射工程又は加熱工程とを併用する記録方法を提供する。

【0008】図 2 に示すように、本発明の記録媒体 1 は熱放射作用を有する材料からなる基板上 2 に色素被膜 3 をつけた構造を有するものである。

【0009】色素等の有機物は熱が拡散しやすく逃げやすい媒体である。しかし、逆に遠赤外線により活性化され易い特性を有し、その際、別の環境要素（光、熱、反応分子など）により反応が起こりやすくなる。そこで、光熱変換の高い材料を基板として用いて、その基板の有する熱蓄積効果ならびに熱触媒効果を利用して効率良く色素被膜を壊す方法が考えられた。色素被膜の記録部分に低パワー（光だけでは短時間で壊れない 10 W/cm^2 以下）の可視光でも色素あるいは色素分子会合体を壊す、すなわち、情報を記録できるように、光熱変換を高効率で行い長時間熱放射して色素被膜記録部分の光崩壊反応を促進させるような熱放射作用を有する材料からなる基板を用いる方法が有効である。

【0010】特に、色素被膜をつける基板として、遠赤外線放射物質からなる透明基板を用いる方法が最も有効である。この基板上に均一に色素被膜を付着させ記録層として用いる。記録する際、照射された光の励起エネルギーのうち色素被膜に吸収されなかった光エネルギーの一部が、光熱変換基板内で熱に変わり色素の光崩壊反応を更に促進する（照射した光のエネルギーが、全てフォトクロミック反応、会合体崩壊反応、色素崩壊反応などの光化学反応に費やされるわけではない。一部は分子振動や、熱として失われる。また、蛍光や反射、散乱して行く光エネルギーも含まれている。）。

【0011】また、熱放射作用を有する材料からなる基板（遠赤外線放射材料の基板を含む）を用いた場合、この光記録媒体のレーザ光照射部分に同時に赤外線を照射して、色素を効率良く壊すか、色素被膜内部の色素会合体の分子振動を増大させて、光による色素会合体の崩壊を促進させる。

【0012】あるいは、基板を熱して温度を上昇させその状態を長時間維持することにより照射部分の色素会合体の分子振動を増大させて、低パワーの光で色素会合体を壊すことができる。

【0013】基板温度の長時間維持に最適な材料としては、やはり熱放射作用を有する物質（遠赤外線放射物質を含む）が考えられる。その中でも遠赤外線放射物質（特に遠赤外線放射セラミックス基板）からなる基板に

10

20

30

40

50

色素被膜をつけた構造を有する記録媒体は特に有望である。いずれも従来よりも早い応答速度で色素分子や色素分子会合体を壊し記録を行うことができる記録方法である。

【0014】次に読み出しの方法だが、透過型読み出し方式は遠赤外線放射ガラスを基板に用いる。反射型読み出し方式は遠赤外線放射物質からなる基板（不透明基板）の上に可視光全反射ミラーの薄膜を蒸着もしくはスパッタリングしたものを色素被膜の下地に用いる。それ以外は従来技術で十分である。

【0015】記録方法としては従来の可視領域～近赤外線領域のレーザーによるフォトクロミック反応（光学的異性化反応）に加え、それに追従する光熱変換や基板加熱あるいは赤外線により基板内部に溜め込まれた熱（遠赤外線）が光熱変換材料からなる基板から上部に付着した色素LB膜に放出されるため、照射部分のJ会合体はその熱（遠赤外線）により活性化され崩壊反応が促進される。すなわちJ会合体の崩壊部分が記録されたことに対応し、読み出し光によるレーザー照射前後での吸光度の違いにより記録状態と消去状態を判別する。

【0016】そこで、本発明の光記録媒体の光記録方法においては、可視光照射工程に赤外線照射工程又は加熱工程を併用する。

【0017】

【作用】色素被膜の下地に、光熱変換材料からなる基板を用いることにより照射光のうち色素崩壊反応に寄与しない光エネルギーを熱（赤外線）に変えて色素内部の結合力や色素間の凝集力を弱め更に消色反応速度を向上させる。また、熱放射作用を有する材料からなる基板（特に遠赤外線放射セラミックス基板）を用いることにより従来の色素被膜だけに依存した記録媒体を上回るような記録感度を得られる。

【0018】また、記録媒体に対して可視光と赤外線の同時照射を加えることにより記録感度が向上する。このとき、赤外線は単独では記録に用いることはできないが、光消色反応の触媒としての機能を有する。

【0019】

【実施例】記録用の色素被膜の作製方法は、LB法（ラングミュア・プロジェクト法、あるいは単分子膜累積法）を用いる。

【0020】実施例に用いた試料は既に知られているシアニン色素J会合体LB膜数種類とスピロピラン色素J会合体LB膜である（スピロピラン色素は、フォトクロミズムを持った有機化合物として知られており、特に、松下電器の研究グループが合成して作った、スピロピランSP1822は、LB膜上で常温でも安定なJ会合体を形成し、強パワーの可視光レーザーでないと効率良く壊せなことが知られている。）。

【0021】前者の色素被膜は、数種類のシアニン色素と特別な脂肪酸を適当な混合比で混ぜたクロロホルム溶液を、水面上に展開圧縮して単分子膜を形成させ、基板に付着させたものである。後者の色素被膜も同様な方法で、下記構造式（I）のスピロピラン色素SP1822（図3）と、下記構造式（II）のアラキジン酸（図4）をモル比1：1で混合させたクロロホルム溶液を、水面上に展開して圧縮し単分子膜を形成させる。基板に移し取る方法としては、垂直浸漬法（LB膜作製法）を用いて累積膜を作成することができる。この場合、どの色素も脂肪酸も親水基（a）と疎水基（b）とを有する両親媒性の有機物である。

【0022】構造式（I）は、スピロベンゾピランに2つの長鎖アルキル基がついたもので、スピロピランSP1822と命名された有機化合物で、通常無色体である。

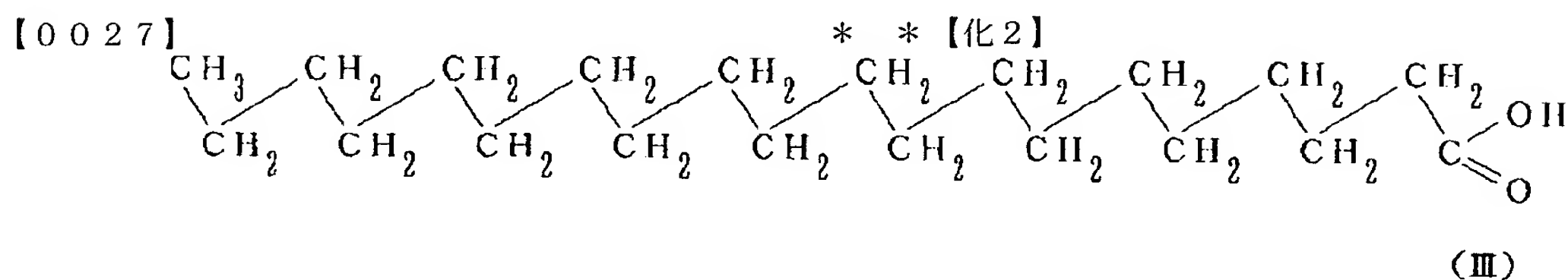
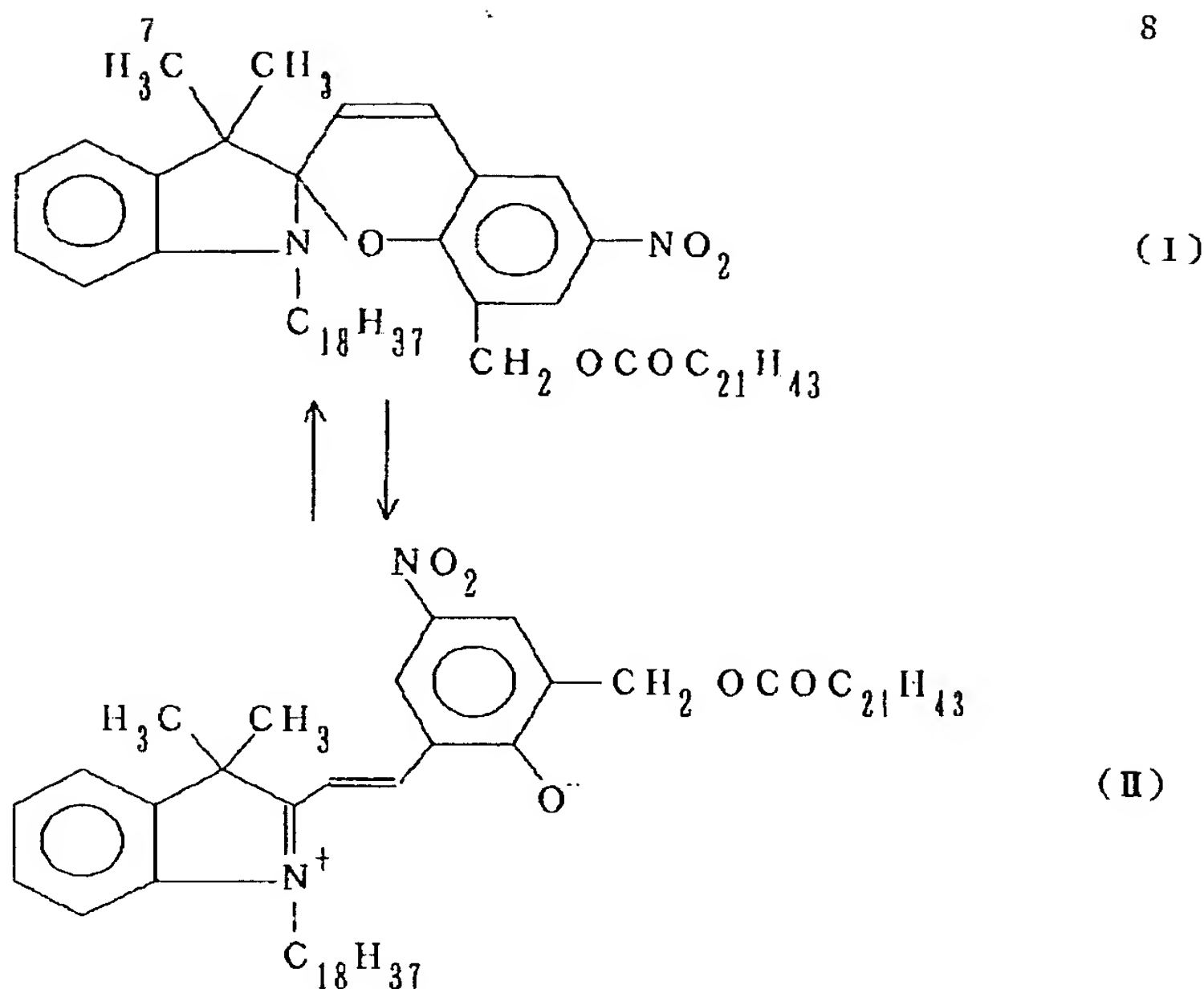
【0023】構造式（II）は、スピロピランSP1822が紫外線でイオン開裂したもので、フォトメロシアニンと呼ばれる着色体である。

【0024】この着色体同志が結合し形成されたクラスターがJ会合体である。

【0025】構造式（III）のアラキジン酸は、脂肪酸の一種で、疎水性の長鎖アルキル基に親水性のカルボニル基がついた両親媒性の有機化合物である。

【0026】

【化1】



【0028】記録用基板としては、無蛍光ガラス基板の表面をトリメチルクロシランで疎水処理した基板を作製し、この基板上に上記の分子配向制御した単分子膜を垂直浸漬法で片面20層累積吸着させる(図2)。後者のスピロピラン色素被膜において、乾燥後、紫外線を1分間照射し約35~40℃でしばらく加熱すると基板上の膜一面にスピロピラン色素J会合体が形成される。このJ会合体は、図1に示すような吸収スペクトルを持つ。前者の数種類のシアニン色素のJ会合体も、吸収ピーク波長は異なるものの鋭い吸収帯を有する。このJ会合体を、J会合体の吸収ピーク波長近傍の可視光レーザーを照射して壊すことによる、照射回数毎の吸収スペクトルの変化を測定した実験結果を図5に示す。1回当たりの照射時間は1/8秒である。吸収スペクトルは、照射するごとに減少している。この変化を用いて記録を行うことができる。

【0029】スピロピランJ会合体はフォトクロミズム特性を持っており、壊れるだけでなく再形成するもので、逆に紫外線照射工程により元の吸収、すなわちJ会合体を回復させることにより記録の消去を行うことができる。

【0030】ここでは消去を除く記録だけについての検討結果を以下に示す。

【0031】1) まず、スピロピラン色素J会合体の光崩壊反応による反応速度、すなわち記録速度の基板温度依存性を調べたところ、図7に示すように、J会合体の吸収ピーク波長618nmと同じ励起波長の可視光レーザーを同じ照射光強度で照射すると、基板温度を上げるにつれて記録速度の増進が見られた。この結果から、常温からわずかに加熱することにより、J会合体の光崩壊反応速度が増大し記録速度が向上することがわかった。但し、50℃に達すると光が無くても熱的に壊れることが知られているため、温度を上げるのはせいぜい40℃までである。この温度40℃は、スピロピランSP1822がJ会合体を形成する温度でもある。

2) 基板全体が加熱されると基板温度を変えるのに時間がかかりコントロールまではできず、さらに局所的に熱したりしても壊れ方が不均一なため、ヒートモードでの記録感度の制御は難しい。この点を解決するために、図5と同じ実験を行い、基板を加熱しないで記録レーザー照射時に同時に赤外線当てることにより、照射部の温度をコントロールすることを試みた。レーザー照射部分に赤外線を照射して照射部分の温度を上昇させたところ、加熱した場合の平衡状態と同様にJ会合体が高速で壊れていることがわかった。図6にその結果を示す。

【0032】3) 加熱基板に熱蓄積材料または熱放射材

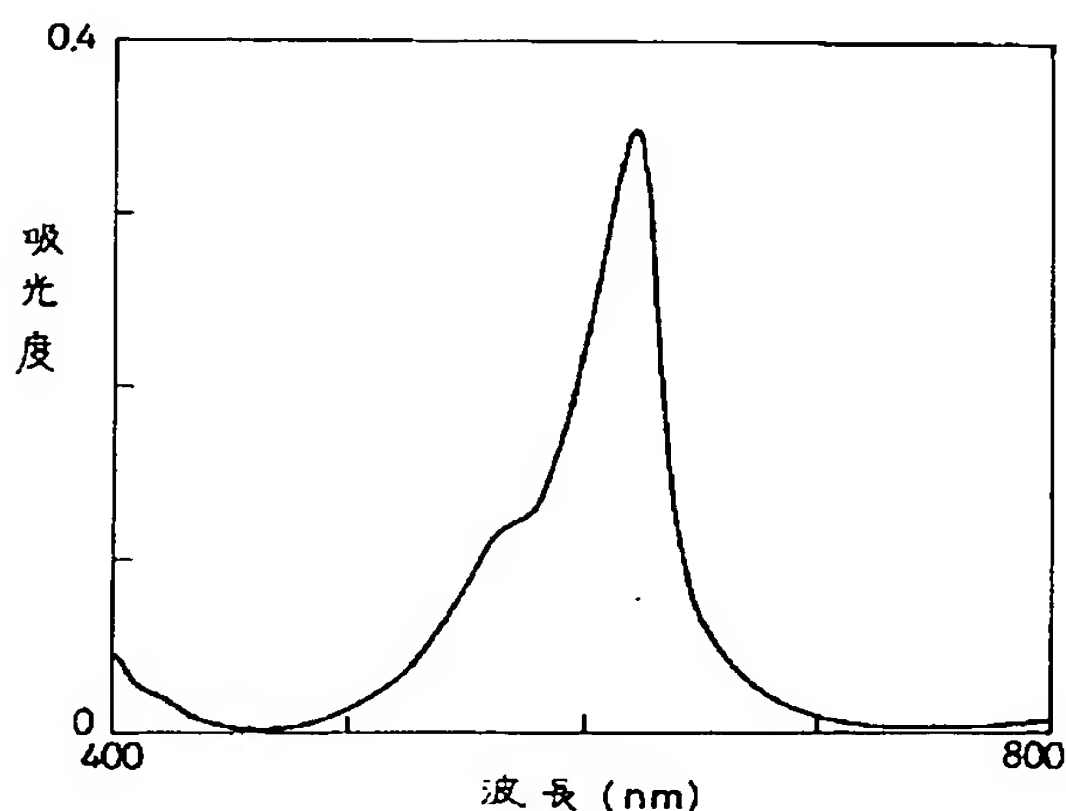
料としての特性を有するセラミックスガラス、即ち遠赤外線放射セラミックス基板を用い、スピロピラン J 会合体 L B 膜を垂直浸漬法で付けて媒体を作成した。上記 1)、2) の方式に従い、強い可視光を当てて吸収スペクトルをとることにした。J 会合体を壊す励起光に上記可視光レーザ (波長 618 nm、強度 10 W/cm^2) を用い、照射時間 1/8 秒毎に吸収スペクトルをとった。これは光熱変換による遠赤外線触媒効果を調べるためである。次いで、基板を加熱した場合と、可視光レーザと同時に赤外線を照射した場合の吸収スペクトル変化も調べた。いずれも吸光度の減少が更に大きくなり、記録感度が数 10 倍にも向上した。これらはいずれも普通の透明ガラス基板を用いた場合に比べ上回っている。

【0033】

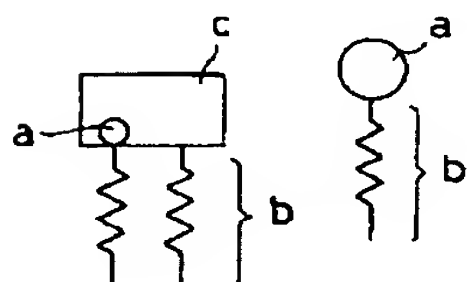
【発明の効果】記録層を挟んだ透明基板や記録膜下地の基板の材料として、熱放射作用を有する物質 (特に遠赤外線放射物質) を用いることにより、光熱変換や放射熱触媒効果で色素の光化学反応による崩壊、特に J 会合体のフォトクロミック反応による消色が促進され、記録感度が更に向上した。

【0034】放射熱や赤外線を光と併用することにより、記録領域の局所的な分子振動促進効果が高まり、記録媒体内部の分子会合体の崩壊が加速し、従来の光だけに比べて更に記録感度を向上させた。また、常温雰囲気では色素分子や分子会合体への低パワー光 (光だけでは短時間で壊れない 10 W/cm^2 以下) での記録を可能に*

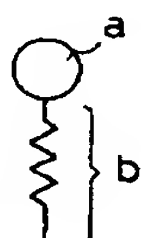
【図 1】



【図 3】



【図 4】



*した。

【図面の簡単な説明】

【図 1】スピロピラン色素 (SP1822) J 会合体の吸収スペクトルである。

【図 2】本発明の記録媒体の断面図である。

【図 3】スピロピラン色素 (SP1822) の模式図である。

【図 4】アラキジン酸の模式図である。

【図 5】スピロピラン色素 (SP1822) J 会合体を可視光レーザ照射で崩壊させることによる吸収スペクトルの変化を示す図である。

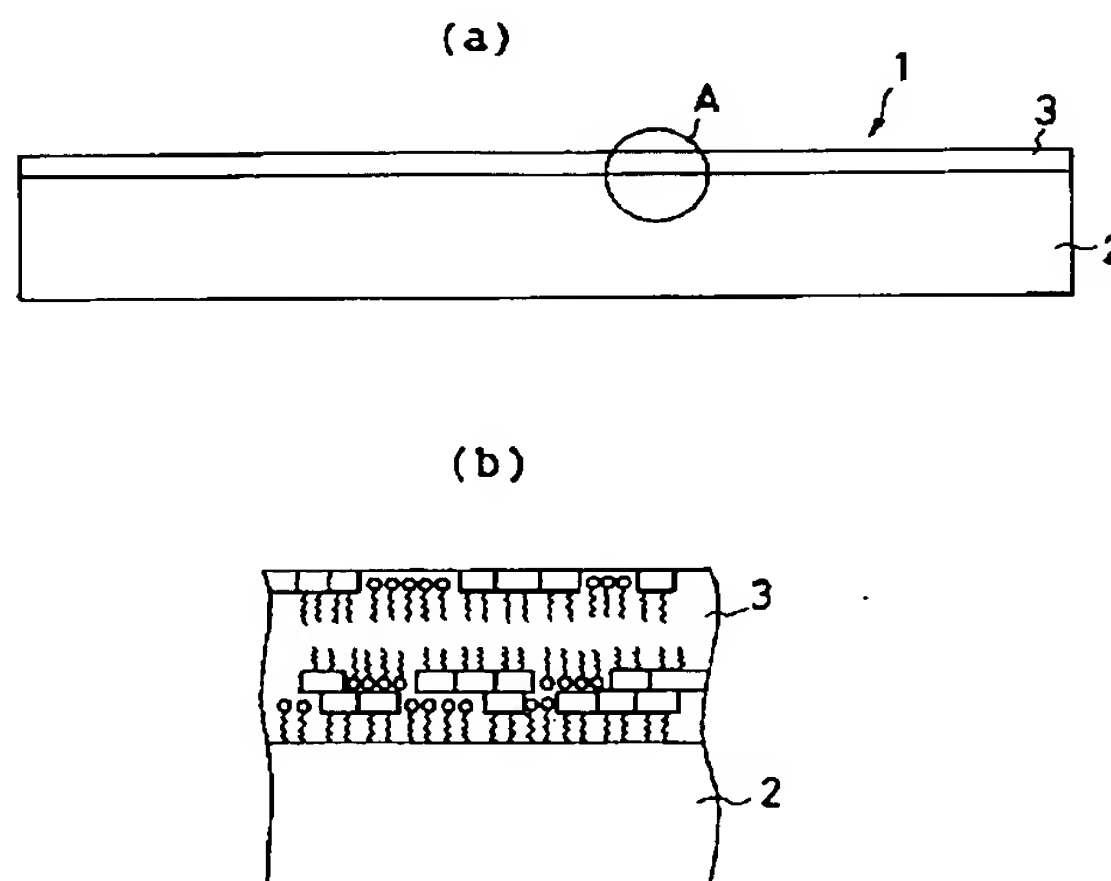
【図 6】スピロピラン色素 (SP1822) J 会合体を可視光レーザ照射と赤外線照射を行って崩壊させることによる吸収スペクトルの変化を示す図である。

【図 7】スピロピラン色素 (SP1822) J 会合体の光崩壊反応による反応速度の基板温度依存性を示す図である。

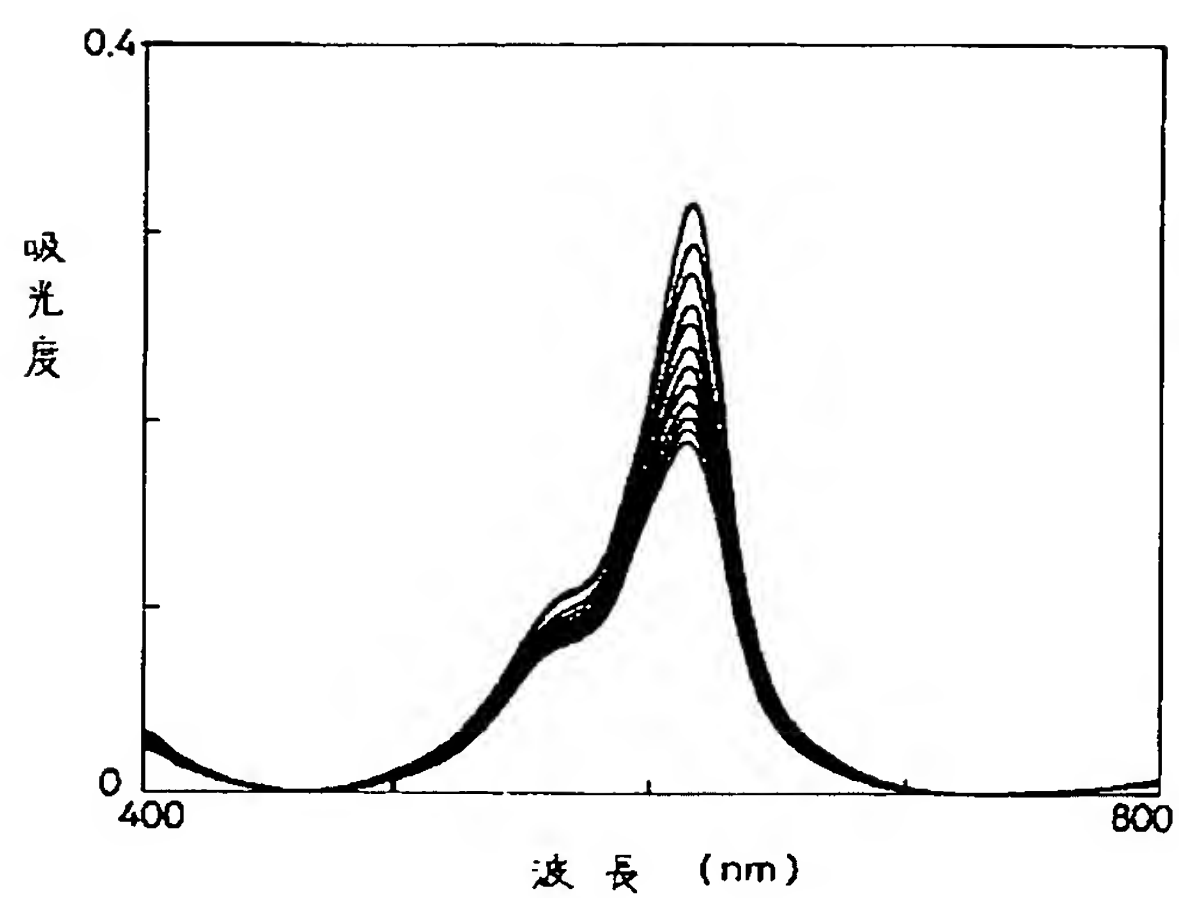
【符号の説明】

- 1 記録媒体
- 2 基板
- 3 色素被膜
- a スピロピラン色素 (SP1822) 及びアラキジン酸の親水部
- b スピロピラン色素 (SP1822) 及びアラキジン酸の疎水部
- c スピロピラン色素 (SP1822) の光吸収部

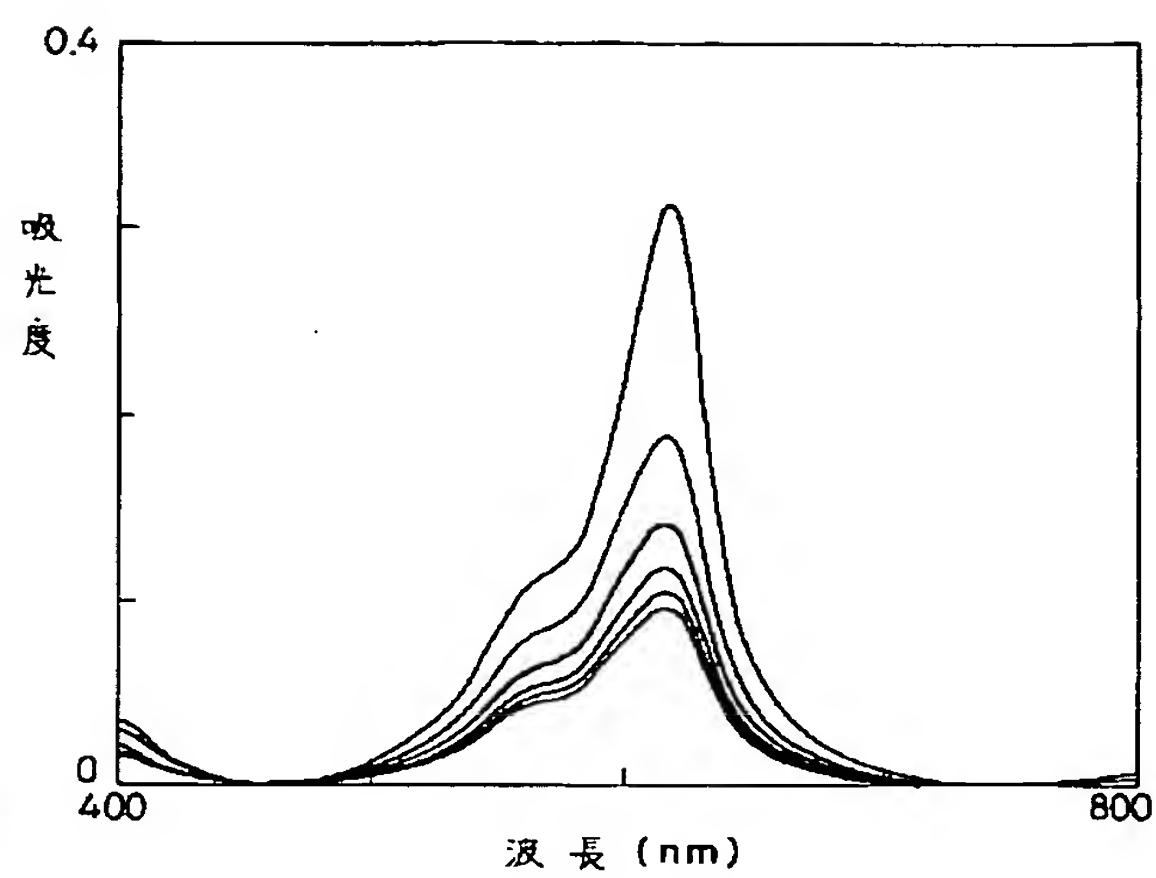
【図 2】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

